

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年1 月23 日 (23.01.2003)

PCT

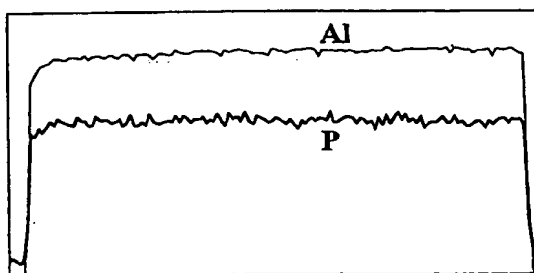
(10) 国際公開番号
WO 03/006156 A1

- (51) 国際特許分類: B01J 27/19, 37/08 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/06934 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塚田 高行
(22) 国際出願日: 2002 年7 月9 日 (09.07.2002) (TSUKADA, Takayuki) [JP/JP]; 〒335-8502 埼玉県 戸
(25) 国際出願の言語: 日本語 田市 新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパ
(26) 国際公開の言語: 日本語 ンエナジー内 Saitama (JP). 斉藤 基 (SAITO, Motoi)
(30) 優先権データ: 特願2001-209051 2001 年7 月10 日 (10.07.2001) JP [JP/JP]; 〒335-8502 埼玉県 戸田市 新曽南三丁目
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパンエナジー内 Saitama
社 ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORA- (JP). 森 雅 之 (MORI, Masayuki) [JP/JP]; 〒335-8502 埼
TION) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門二丁目 玉 県 戸 田 市 新 曽 南 三 丁 目 1 7 番 3 5 号 株式 会 社
1 0 番 1 号 Tokyo (JP). ジャパンエナジー内 Saitama (JP).
- (74) 代理人: 川北 喜十郎 (KAWAKITA, Kijuro); 〒160-0022
東京都 新宿区 新宿五丁目 1 番 1 5 号 新宿MMビル
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: HYDRO-REFINING CATALYST, CARRIER FOR USE THEREIN AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: 水素化精製触媒、それに用いる担体および製造方法



触媒断面
CROSS SECTION OF CATALYST

(57) Abstract: A method for producing a hydro-refining catalyst, which comprises the steps of preparing an aluminum solution containing phosphorus in a mole ratio to aluminum of 0.001 to 0.05, neutralizing the aluminum solution to form a pseudo-boemite powder, molding the pseudo-boemite powder followed by firing at 650°C or higher, to provide a carrier, and allowing the pseudo-boemite powder or the carrier to carry a metal catalytically active for hydrogenation. A catalyst produced by the method has a variation in the concentration of phosphorus of less than 10 % within the carrier thereof, and combines a mechanical strength being satisfactory in a practical use and excellent catalytic activity.

(57) 要約:

本発明の水素化精製触媒の製造方法は、アルミニウムに対してモル比で0.001～0.05のりんを含有するアルミニウム溶液を調製する工程と、調製したアルミニウム溶液を中和して擬ベーマイト粉を形成する工程と、擬ベーマイト粉を成形し、650℃以上の温度で焼成して担体を得る工程と、擬ベーマイト粉または担体に水素化活性金属を担持する工程とを含む。得られた触媒の担体内部でのりんの濃度分布のばらつきが10%以内である。この方法により、実用上十分な機械的強度を有し、かつ、優れた活性の水素化精製触媒が得られる。



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

水素化精製触媒、それに用いる担体および製造方法

技術分野

本発明は、石油などの炭化水素油の水素化精製に用いられる触媒およびその製造方法、並びに、その触媒に用いられる担体に関する。

背景技術

石油精製では水素化精製触媒として、アルミナ担体上に水添能のある水素化活性金属成分を担持させた触媒が多く用いられている。水素化精製は、水素の存在下で炭化水素油と水素化精製触媒を接触させるものであり、炭化水素油中に含まれるヘテロ元素、すなわち硫黄、窒素、および金属分(バナジウム、ニッケル、鉄など)を除去することができる。このような触媒に関しては、ヘテロ元素の除去能力を向上させるため、活性金属、担体の性質、細孔構造、活性金属の担持方法などについて種々検討がなされてきた。

水素化精製触媒の担体として、アルミナ水和物である擬ペーマイトの微粉体を混練、成形した後、焼成することで作製できるアルミナ担体を用いることで、高い活性の水素化精製触媒が得られる。水素化精製触媒にりん成分を含有させることがある。りん成分は、担持液に含まれて担持される場合や、担体の作製時に添加される。例えば、特開昭61-254254(米国特許4,624,938に対応)は、水酸化アルミナ沈殿物にりん含有化合物を添加して焼成することで触媒担体を作製している。

発明の開示

本発明の目的は、担体中にりん成分を含有し、実用上十分な機械的強度及び高い触媒活性を有する水素化精製触媒を製造するための新規な方法を提供することにある。

本発明者は、擬ベーマイトを合成する原料溶液にりん成分を含ませ、得られた擬ベーマイトを特定の温度で焼成した担体を用いることで、実用上十分な機械的強度を有し、かつ、水素化精製触媒の活性が向上することを見だし、本発明を完成した。

本発明の第1の態様に従えば、アルミニウムに対してモル比で0.001～0.05のりんを含有するアルミニウム溶液を調製する工程と；

調製したアルミニウム溶液を中和して擬ベーマイト粉を形成する工程と；

擬ベーマイト粉を成形し、650℃以上の温度で焼成して担体を得る工程と；

擬ベーマイト粉または担体に水素化活性金属を担持する工程とを備える水素化精製触媒の製造方法が提供される。

本発明において、成形された擬ベーマイト粉の焼成温度は、700℃～900℃が好ましく、特に750℃～850℃が好ましい。水素化活性金属の担持は、水素化活性金属を含む溶液で担体を含浸し、さらに焼成することによって行ってもよく、あるいは擬ベーマイト粉を形成する工程で形成された擬ベーマイト粉を混練しながら水素化活性金属を添加することにより行ってもよい。

水素化活性金属がモリブデン、タングステン、コバルト及びニッケルからなる群から選ばれた少なくとも一種にし得る。特に、水素化活性金属は、モリブデンまたはタングステンと、コバルトまたはニッケルを少なくとも含むことが好ましい。

本発明の第 2 の態様に従えば、水素化精製触媒用担体であって、
主成分としての γ アルミナと；
アルミニウムに対してモル比で 0.001～0.05 のりんと；を含み；
上記りんの担体内部での濃度分布のばらつきが 10%以内であり、
上記担体を示差熱分析したときに、 γ アルミナの α アルミナへの相転移により
生じる発熱ピーク温度が 1300℃以上であることを特徴とする水素化精製触媒
用担体が提供される。上記発熱ピーク温度は 1350℃以上が好ましい。

本発明の水素化精製触媒用担体において、 γ アルミナの粉末 X 線回折の (400) ピークの半価幅 W_γ が、 α アルミナの (113) ピークの半価幅 W_α に対し
て、 $(W_\gamma/W_\alpha) \leq 10$ を満足することが望ましい。この条件を満足することにより、担体が十分に結晶化していることがわかる。

本発明の第 3 の態様に従えば、本発明の第 2 の態様に従う水素化精製触媒用担体と；上記担体に担持された水素化活性金属とを有する水素化精製触媒が提供される。

図面の簡単な説明

図 1 は実施例で作製した触媒 6～8 を用いた水素化精製処理の結果を示すグラフであり、運転時間に対する生成油中の硫黄濃度の関係を示す。

図 2 は実施例で作製した触媒 6～8 を用いた水素化精製処理の結果を示すグラフであり、運転時間に対する生成油中のニッケルとバナジウムの合計の濃度の関係を示す。

図 3 は、実施例で作製した触媒 9 及び 10 を用いた水素化精製処理の結果を

示すグラフであり、運転時間に対する生成油中の硫黄濃度の関係を示す。

図4は実施例で作製した触媒9及び10を用いた水素化精製処理の結果を示すグラフであり、運転時間に対する生成油中のニッケルとバナジウムの合計の濃度の関係を示す。

図5は、担体1、担体2、担体3、担体9についてのX線回折の結果を示すグラフである。

図6は、担体4について示差熱分析法により測定した吸発熱ピークを示すグラフである。

図7は、触媒3のEPMA測定による触媒断面におけるAl及びPの濃度分布を示すグラフである。

図8は、触媒8のEPMA測定による触媒断面におけるAl及びPの濃度分布を示すグラフである。

発明を実施する最良の形態

〔アルミニウム溶液〕

本発明に用いるアルミニウム溶液は、含有するアルミニウムに対してモル比で0.001～0.05、好ましくは0.003～0.03または0.008～0.04のりんを含有している。アルミニウム溶液は、酸性のアルミニウム溶液でもアルカリ性のアルミニウム溶液でもよい。含有させるりんの形態は特に限定されないが、通常、りん酸またはりん酸塩の形態で含まれる。

酸性のアルミニウム溶液としては、硫酸、塩酸などの無機酸、酸性塩の水溶液などを用いることができるが、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムなどの酸性のアルミニウム塩水溶液が、好ましく用いられる。この場合、酸性アルミニウム水溶液のアルミニウム濃度は0.5～3mol/Lが好ましい。

酸性のアルミニウム溶液としては、アルミニウムを含む酸性廃液や、アルミニウム廃材、水酸化アルミニウム汚泥を溶解した溶液を用いることが資源の再利用の観点から好ましい。特に、アルミニウム表面処理工場のアルミスラッジと呼ばれる廃液処理工程から生じる低結晶質水酸化アルミニウム汚泥は、溶解性が高いので好ましく用いられる。アルミニウムを含む酸性廃液としては、アルミニウムのエッチング廃液、陽極酸化処理の電解液廃液などを用いることができる。また、アルミニウム加工時に生じる切りくず、廃棄物中に含まれるアルミニウム金属分や水酸化アルミニウム汚泥を酸で溶解した溶液を用いることができる。

アルカリ性のアルミニウム溶液としては、アルミン酸水溶液が好ましく用いられる。アルミン酸水溶液のアルミニウム濃度は $0.3 \sim 6 \text{ mol/L}$ 、特に $0.5 \sim 4 \text{ mol/L}$ が、また、アルカリ/アルミニウムのモル比は、 $1 \sim 3$ 、特に $1.5 \sim 2.8$ が好ましい。アルカリ性のアルミニウム溶液として、アルミニウムを含むアルカリ性廃液や、アルミニウム廃材を溶解した溶液を用いることが資源の再利用の観点から好ましい。

〔擬ベーマイト粉の形成〕

アルミニウム溶液を中和することで擬ベーマイト粉を生成する。中和は、アルミニウム溶液に酸またはアルカリを混合する、または、酸性のアルミニウム溶液とアルカリ性のアルミニウム溶液を混合することで行なうことができる。混合を $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 、特に $55 \sim 75^\circ\text{C}$ の温度で行い、混合の割合は、混合液のpHが $7 \sim 10.5$ 、特に $8.5 \sim 9.5$ となるように調整することが好ましい。これ未満では合成された擬ベーマイト粉の濾過が難しく、また、これを越えると擬ベーマイトが発生せずバイヤライトが発生しやすくなる。得られた擬ベーマイト粉は、濾過、水洗され、担体の原料となる。なお、運搬などのために、水洗後

に乾燥してもよい。

〔擬ペーマイト粉の物性〕

得られる擬ペーマイトは、結晶内に余分の水分子を持つアルミナ水和物であり、 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ で表され、 x は1以上2未満である。ペーマイトのX線回折インデックスは、ASTMカードNo. 5-0190に記載されているが、本発明によれば、(020)面間隔6.4~6.7Åの擬ペーマイトが好ましく得られる。

擬ペーマイトは、窒素吸着法で測定した比表面積を $100 \sim 500 m^2/g$ 、特には、 $300 \sim 500 m^2/g$ とすることでより高い触媒活性を得ることができる。また、窒素吸着法で測定した細孔容積が $0.3 \sim 1.8 mL/g$ 、特に $0.5 \sim 1.2 mL/g$ であることが好ましい。細孔容積がこの範囲未満では触媒の初期活性が得られ難く、逆に、この範囲を超えると触媒担体の機械的強度が低下する。

〔担体〕

本発明による担体は、上述した擬ペーマイトを焼成することで作製することができる。焼成温度は、通常アルミナ担体の焼成温度よりも高く、例えば、 $650^\circ C$ 以上、好ましくは $650^\circ C \sim 900^\circ C$ 、特に好ましくは $700^\circ C \sim 900^\circ C$ 、一層特に好ましくは $750 \sim 850^\circ C$ で焼成する。発明者によると、この理由は次のように考えられる。アルミナ中に存在するリンはアルミナの結晶化を阻害することが分っている。これはリンとアルミナが化学結合してエネルギー的に安定な状態になっているからであると考えられる。すなわち、本発明で得られる擬ペーマイトはリンを均一分散して含有しているために擬ペーマイトがエネルギー的に安定して、この結果、アルミナを結晶化させるための焼結温度が高くなると考

えられる。焼成前に、常温～150℃で、特には100～130℃で乾燥することが好ましい。焼成時間は、焼成温度に達した後、0.2～12時間、特には0.5～5時間とすることが好ましい。通常、乾燥工程前に、スクリー式押出機などの装置を用いて、ペレット状、ハニカム状などの形状に成形する。典型的には、0.5～5mm径の球状、円柱状、円筒状、クローバ状などの形状が用いられる。

擬ベーマイトを、焼成前に混練し、成形することが好ましい。混練は、一般に触媒調製に用いられている混練機により行うことができる。上述の擬ベーマイトの水分を調整し、攪拌羽根で混合するような方法が好ましく用いられる。通常、乾燥した擬ベーマイトを用いる場合は、混練の際に水を加えるが、加える液体としては、アルコールやケトンでもよい。混練の時間やその温度は、適宜選択できる。また、硝酸などの酸やアンモニアなどの塩基、有機化合物、バインダー、セラミックス繊維、界面活性剤、水素化活性成分、ゼオライトなどを加えて混練してもよい。混練により、擬ベーマイトの結晶子成長を行わせることもできる。

混練により得られる担体の細孔径分布も調整することができる。マクロポアの実質的に存在しない担体を調製するためには解膠性の高い粉が好ましい。マクロポアを持つ担体を調製するためには解膠性の低い粉が好ましい。解膠性が高すぎると得られた担体の水安定性が低く好ましくない。具体的には、擬ベーマイト粉体の解膠性指数として0.10～0.90、特には0.15～0.80が好ましい。リンを含有する擬ベーマイト粉体の場合、水安定性の高い担体を得られるため、リンを含有しない擬ベーマイト粉体より高い解膠性でも十分な機械的強度を有するものが得られる。また、マクロポアを有する担体を調製のためには解膠性指数が0.15以下、特には0.10以下が好ましい。解膠性指数は、次のように測定することができる。評価する擬ベーマイト粉体6gを、水30mLと0.1規定硝酸水溶液60mLとともに容器に入れた後ブレンダーで解砕して、スラ

リーとする。このスラリーを3000rpm、3分間の遠心分離により、懸濁部と沈降部に分離して、容器に移して乾燥し、それぞれの固形分重量を測定する。懸濁部の固形分重量を、懸濁部の固形分重量と沈降部の固形分重量の合計で割った値を解膠性指数とする。

〔担体の特性〕

担体は、窒素吸着法で測定した比表面積を $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ とすることでより高い触媒活性を得ることができる。また、窒素脱着法で測定した細孔容積が $0.4 \sim 1.2 \text{ mL/g}$ 、特には $0.5 \sim 1.0 \text{ mL/g}$ であることが好ましい。細孔容積がこの範囲以下では触媒の初期活性が得られ難く、逆に、この範囲を超えると触媒の機械的強度が低下する。担体は実質的に γ -アルミナからなることが好ましいが、 γ -アルミナ以外の担体成分として、担体重量に対して20重量%以下、特には5重量%以下の他の成分を含ませることもできる。

本発明による水素化精製触媒用担体は、アルミニウムに対してモル比で0.001~0.05のりんを含有する γ -アルミナを主成分とし、 γ -アルミナの粉末X線回折の(400)ピークの半価幅 W_γ と α -アルミナの(113)ピークの半価幅 W_α との比(W_γ/W_α)が10以下、好ましくは8.5~10、さらに好ましくは8.5~9.0である。この半価幅の測定は、X線回折の粉末試料に α -アルミナを内部標準として含有させて測定することができる。担体に水素化活性金属が担持されて得られた触媒であっても、比(W_γ/W_α)で特定した結晶性は同等である。比(W_γ/W_α)の値として10を基準としているのは、比(W_γ/W_α)が10以下であればアルミナの結晶化が十分であるからである。さらに、本発明による水素化精製触媒用担体は、 γ -アルミナの α -アルミナへの相転移に起因する発熱ピーク温度が 1300°C 以上、好ましくは 1350°C 以上、さらに好ましくは $1360^\circ\text{C} \sim 1400^\circ\text{C}$ に現れることによっても同定される。

本発明の担体が灯油留分、軽油留分、減圧軽油留分などの中間留分の水素化精製触媒に用いられる場合には、担体が以下のような性状を有することが好ましい。窒素ガス吸着法で測定した比表面積が $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、細孔容積が $0.3 \sim 1 \text{ mL/g}$ 、特に好ましくは 0.5 mL/g 以上であり、中央細孔直径が $3 \sim 20 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $4 \sim 12 \text{ nm}$ である。なお、本明細書で中間留分とは、 50% 留出温度が 480°C 未満の留分である。通常、中間留分の 90% 留出温度は、 580°C 以下である。

本発明の担体が重質油の水素化精製触媒に用いられる場合には、担体が以下のような性状を有することが好ましい。窒素ガス吸着法で測定した比表面積が好ましくは $100 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に好ましくは $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。窒素ガス吸着法で測定した細孔容積が好ましくは $0.3 \sim 1 \text{ mL/g}$ 、特に好ましくは 0.5 mL/g 以上であり、中央細孔直径が好ましくは $3 \sim 20 \text{ nm}$ 、特に好ましくは $4 \sim 20 \text{ nm}$ である。なお、本明細書で重質油とは、残炭分が 1% 以上含む留分であり、常圧蒸留残さ油、減圧蒸留残さ油などが例示される。

〔水素化精製触媒〕

上述の担体に水素化活性金属成分を担持して、水素化精製触媒を作製する。担持する水素化活性金属成分としては、周期律表第6族、第9族および第10族金属元素から選ばれる少なくとも一種の金属元素を用いることができる。周期律表第6族金属元素の少なくとも一種、特にモリブデンまたはタングステンと、第9族または第10族金属元素の少なくとも一種、特にニッケルまたはコバルトのいずれかあるいはこの両元素を用いることが好ましい。これらの元素は、金属、酸化物状態、あるいは硫化物状態で担体に含有させることが好ましい。水素化活性金属成分以外に、リンの酸化物または硫化物などを担持することもできる。

これらの金属成分の担持は、通常用いられる含浸法、例えば、ポアフィリング法 (pore-filling 法)、加熱含浸法、真空含浸法、浸漬法、混練法などの公知の手法を用いるとよい。典型的には、担体に水素化活性金属成分を含有する水溶液を含浸させ、乾燥した後、焼成することにより担持できる。特にポアフィリング法が好ましく用いられる。ポアフィリング法は、担体にその細孔容量と同程度 (細孔容量の 0.2~5 倍容量、好ましくは 0.5~2 倍容量) の担持液を霧状にするなどの方法で均一に担体に接触させる方法である。なお、この場合、第 6 族金属元素は、パラモリブデン酸アンモニウム、パラモリブデン酸、モリブデン酸アンモニウム、りんモリブデン酸、タングステン酸アンモニウム、タングステン酸、無水タングステン酸、りんタングステン酸などの化合物を水溶液として用いるとよい。また、第 9 族または 10 族金属元素は、ニッケルあるいはコバルトの硝酸塩、硫酸塩、塩化物、フッ化物、臭化物、酢酸塩、炭酸塩、りん酸塩などの水溶液が用いられる。

担持のための焼成は、空気、または、酸素を十分に含む雰囲気を用いられる。焼成は、400℃~800℃、好ましくは 400~600℃、特に 450~550℃の温度範囲、好ましくは、担体の焼成温度よりも低い温度で行われ、焼成温度までの昇温時間は 10~240 分、焼成温度での保持時間は 1~240 分が好ましい。好ましくは焼成の前に乾燥が行われる。乾燥は、通常は、50~180℃、好ましくは 80~150℃の温度範囲で、10 分~24 時間行われる。

これらの担持量は、脱硫、脱窒素などの水素化精製活性の観点から、触媒重量に対し、第 6 族金属元素は、その合計の金属元素重量として 1~15 重量%、特に 5~10 重量%、第 9 族または 10 族金属元素は、その合計の金属元素重量として 0.5~5 重量%、特に 1~3 重量%とすることが好ましい。なお、金属成分の担持は、擬ペーマイトを混練する過程で金属成分を添加して混練するこ

とにより行うこともできる。特に好ましい触媒組成は、モリブデンを金属元素重量として3～20重量%、特には7～18重量%、コバルトおよびニッケルを金属元素重量として1～8重量%、特には2～5重量%、りんをりん元素重量として0.1～5重量%、特には0.2～3重量%、さらに好ましくは0.5～1重量%である。

本発明の水素化精製触媒を中間留分の水素化精製に用いる場合には、比表面積が50～350 m²/g、より好ましくは150～300 m²/g、細孔容積が0.1～1 mL/g、より好ましくは0.3～0.8 mL/g、中央細孔直径は3～20 nm、より好ましくは4～12 nmの範囲になるようにするとよい。本発明の水素化精製触媒を、重質油の精製に用いる場合には、比表面積が50～350 m²/g、より好ましくは150～300 m²/g、細孔容積が0.1～1 mL/g、より好ましくは0.3 mL/g以上、中央細孔直径は3～20 nm、より好ましくは4～20 nmの範囲になるようにするとよい。

水素化精製触媒は、使用に先立って、硫黄含有化合物と接触させることで硫化処理される。用いられる硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルジサルファイド、ブチルメルカプタン、ジメチルメルカプタンなどがあげられる。硫化処理は、反応器に触媒を充填する前、または、充填した後に行なう。

本発明により製造された触媒を用いた水素化精製条件は、反応温度が250～500℃、より好ましくは300～450℃、反応圧力が1～30 MPa、好ましくは3～20 MPa、水素流量が水素/油比で50～5000 L/L、より好ましくは100～2000 L/L、および液空間速度(LHSV)が0.1～10/時、より好ましくは0.2～5/時の範囲から選定することができる。

実施例

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、この実施例は本発明の権利範囲を限定するものではない。

実施例 1

〔初期活性評価 1〕

りん濃度 0.03 mol/L となるようにりん酸を加えたアルミニウム濃度 2.6 mol/L の塩酸アルミニウム水溶液を用意した（アルミニウムに対するリンのモル比 $P/A1 = \text{約} 0.012$ ）。加温した水に 4.6 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し pH を 9.0 になるように調整した。この後、この塩酸アルミニウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を容器に同時に連続的に注入しながら攪拌して混合した。混合時の液温は 60°C であり、pH が 9.0 になるように各液の注入量を調整した。この混合を 17 分間継続し、混合液 500 L を得た。この混合液を 30 分間放置した後、得られたスラリーを濾過洗浄後スプレードライにより乾燥し擬ベーマイト粉 A を得た。得られた擬ベーマイト粉は、X 線回折から擬ベーマイトの構造であることが確認された。この擬ベーマイト粉 A の解膠性指数は、0.54 であった。

得られたベーマイト粉に 3.25 重量%硝酸水溶液を加えて混練を開始し、水を加えながら 2 時間混練した。これを押し出し成形機を用い、直径 0.8 mm、長さ 3～5 mm の柱状物とした。乾燥したペレットは、X 線回折から擬ベーマイトの構造であることが確認された。その後、ロータリーキルンにより 600°C 、 700°C または 800°C で 1 時間焼成し、担体 1、担体 2、担体 3 を得た。比較のため、りん含有量が 0.03 重量%以下（アルミニウムに対するリンのモル比 $P/A1 = 0.0005$ 以下）の市販の擬ベーマイト粉 B を用いて、 600°C 、 800°C で焼成し、他の条件は同様にして担体 4、担体 5 を作製した。なお、市

販の擬ペーナイト粉Bに含まれるりんは、原料であるアルミニウム溶液中の不純物に由来していると考えられる。

担体1～5にモリブデンとニッケルをそれぞれ次の方法により担持して、触媒1～5を得た。アンモニウム溶液でアンモニウムヘプタモリブデート $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ を溶解した水溶液を、担体の吸水量に希釈し、ポアフィリング法で担体に含浸させた。この含浸物を130℃で一晩乾燥後、吸水量に相当する硝酸ニッケル・ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液をポアフィリング法で担体に含浸させた。この含浸物を130℃で一晩乾燥後、通気式ロータリーキルンで空气中450℃、25分間焼成して触媒を調製した。これらの触媒の性状を表1に示す。

なお、担体および触媒の比表面積、細孔容積（細孔直径5～60nmの範囲）、中央細孔径の測定は、Micromeritics社製ASAP2400型にて測定し、触媒のペレットについて機械的強度としての側面破壊強度を富山産業（株）製TH-203CP錠剤破壊強度測定器を用いて測定した。測定プローブは先端が直径5.0mmの円形状のものを使用し、円柱ペレットの側面中央に当てて測定する操作を20回繰り返し、その平均値を測定値とした。

【表 1】

担体		担体 1	担体 2	担体 3	担体 4	担体 5
擬ベーマイト粉体		A	A	A	B	B
焼成温度		6 0 0℃	7 0 0℃	8 0 0℃	6 0 0℃	8 0 0℃
触媒		触媒 1	触媒 2	触媒 3	触媒 4	触媒 5
比表面積 (m ² /g)		2 9 4	2 7 9	1 9 4	2 3 4	1 6 9
細孔容積 (m l/g)		0. 6 2	0. 6 4	0. 6 3	0. 6 3	0. 7 5
中央細孔径 (n m)		8. 7	9. 2	1 1. 5	9. 3	1 2. 3
触媒側面破壊強度 (k g)		6. 5	5. 7	4. 5	2. 8	2. 5
M o 含有量 (重量%)		7. 9	7. 8	7. 7	8. 3	7. 6
N i 含有量 (重量%)		2. 1	2. 2	2. 2	2. 3	2. 2
りん含有量 (重量%)		0. 6	0. 7	0. 7	0. 0 3 以下	0. 0 3 以下
脱硫反 応速度 定数	3 6 0℃	1. 9 8	2. 1 5	2. 2 6	2. 0 9	1. 8 5
	3 8 0℃	3. 8 6	4. 1 5	4. 6 1	4. 2 5	3. 8 2
	4 0 0℃	7. 3 5	8. 2 6	9. 9 9	8. 7 2	8. 5 5
相対脱硫活性		9 0	9 8	1 1 0	1 0 0	9 2
脱メタ ル反応 速度定 数	3 6 0℃	0. 8 3	0. 8 4	1. 0 4	0. 9 9	1. 1 2
	3 8 0℃	1. 0 4	1. 0 9	1. 3 4	1. 1 8	1. 4 2
	4 0 0℃	1. 3 0	1. 3 7	1. 7 4	1. 5 2	1. 9 0
相対脱メタル活性		8 6	8 9	1 1 1	1 0 0	1 1 9
担体中 P / A 1 モル比		0.012	0.012	0.012	0.0005 以下	0.0005 以下

触媒 1～5 の脱硫活性、脱金属活性を次の条件による重質油の水素化精製実験により測定し、その結果を表 1 に併せて示す。原料油とした中東系常圧残渣油の性状は、密度：0.978 g/mL、硫黄分：4.162 重量%、窒素分：2230 重量 ppm、バナジウム元素：67 重量 ppm、ニッケル元素：21 重量 ppm である。水素化精製の反応は触媒 100 mL を充填した直径 2.5 cm、長さ 100 cm のリアクターを使用し、軽油に二硫化炭素を 1 重量%溶解した油に

て硫化処理し、水素化精製反応条件は、水素純度：99.9%以上、水素圧力：14.0MPa、液空間速度：1.0hr⁻¹、水素／オイル比：1000NL／Lとした。反応温度360℃、380℃、400℃で採取した生成油中の硫黄分、金属分（バナジウムおよびニッケル）を分析し、脱硫に関する反応次数を2次として、脱メタルに関する反応次数を一次として各触媒について脱硫反応速度定数、脱金属反応速度定数を求めた。各温度における反応速度定数の平均値を、触媒4を基準（100）として標準化した値を相対活性とした。

実施例2

〔寿命評価1〕

触媒3と同様に作製した触媒6と、触媒4と同様に作製した触媒7と、触媒8を使用して、寿命評価のためにラタウィ重油を原料油とした水素化精製実験を行った。ここで触媒8とは、担体4に対してりんを担持液に添加しポアフィリング法で含浸した触媒である。すなわち、和光純薬工業(株)製アンモニウムヘプタモリブデート ($(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 17.8gにイオン交換水を加えて溶解した溶液に、関東化学(株)製28重量%アンモニウム溶液7.8gを加えた溶液を100gの担体4の吸水量に相当する溶液量に希釈し、ポアフィリング法で100gの担体4に含浸させた。この含浸物を130℃で一晩乾燥後、関東化学(株)製硝酸ニッケル・ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 13.1gにイオン交換水を加え、溶解溶液に関東化学(株)製りん酸4.5gを加えた溶液を乾燥物吸水量に相当する溶液量に希釈し、再度ポアフィリング法で乾燥物に含浸させた。含浸物を130℃で一晩乾燥後、通気式ロータリーキルンで空气中450℃、25分間焼成し触媒8とした。触媒6と触媒7と触媒8の特性を表2にまとめる。

【表 2】

担体	担体 6	担体 7	担体 4
擬ベーマイト粉体	A	B	B
焼成温度	800	600	600
触媒	触媒 6	触媒 7	触媒 8
比表面積 (m^2/g)	201	252	211
細孔容積 (ml/g)	0.65	0.62	0.55
中央細孔径 (nm)	11.4	9.1	9.5
Mo 含有量 (重量%)	7.6	7.9	8.2
Ni 含有量 (重量%)	2.1	2.2	2.4
りん含有量 (重量%)	0.7	0.03以下	1.1
P/A 1 モル比	0.012	0.0005以下	0.019

原料油の性状は、密度：1.03 g/cm³、硫黄分：5.64 重量%、バナジウム分：129 重量ppm、ニッケル分：49 重量ppmである。水素化精製の反応は触媒100 cm³を充填した直径2.5 cm、長さ100 cmのリアクターを2本接続して使用し、軽油に二硫化炭素を1 重量%溶解した油にて硫化処理し、反応条件は、水素純度：99.9%以上、水素圧力：14.0 MPa、液空間速度：0.5 hr⁻¹、水素/オイル比：1000 NL/Lとした。反応温度390℃で水素化脱硫、脱メタル反応を行った。図1には運転時間に対する生成油中の硫黄濃度の関係、図2には運転時間に対する生成油中のニッケルとバナジウムの合計の濃度の関係を示した。触媒6は、触媒7よりも初期の脱硫活性が約25%高く、通期において活性優位かつ触媒寿命も延長した。りんを担持液に添加し、含浸した触媒8は初期の脱硫活性は触媒6と同等であったが、劣化が著しかった。脱メタル活性についても脱硫活性と同様な傾向であった。

実施例 3

〔寿命評価2〕

りん濃度 0.03 mol/L となるようにりん酸を加えたアルミニウム濃度 2.6 mol/L の塩酸アルミニウム水溶液を用意した。加温した水に 4.6 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下し pH を 9.0 になるように調整した。この後、この塩酸アルミニウム水溶液と水酸化ナトリウム水溶液を容器に同時に連続的に注入しながら攪拌して混合した。混合時の液温は 75°C であり、pH が 9.0 になるように各液の注入量を調整した。この混合を 17 分継続し、混合液 500 L を得た。この混合液を 30 分放置した後、得られたスラリーを濾過洗浄後スプレードライにより乾燥し擬ベーマイト粉 C を得た。得られた擬ベーマイト粉は、X 線回折から擬ベーマイトの構造であることが確認された。この擬ベーマイト粉 C の解膠性指数は 0.36 であった。

得られたベーマイト粉に 1 重量%アンモニア水溶液を加えて混練を開始し、水を加えながら 1 時間混練した。これを押し出し成形機を使い、長径 1.5 mm、短径 1.2 mm、安定径 1.1 mm で長さが 3~5 mm 程度の四つ葉状のペレットとした。乾燥したペレットを 800°C で 1 時間焼成し、担体 9 を得た。比較のため、りん含有量が 0.01 重量%以下の市販の擬ベーマイト D を用いて、担体 9 と同様の条件で担体 10 を得た。

触媒 9 は四つ葉状の担体 9 に和光純薬工業(株)製アンモニウムヘプタモリブデート $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 12.4 g にイオン交換水を加えて溶解した溶液に、関東化学(株)製 28 重量%アンモニウム溶液 5.5 g を加えた溶液を、100 g の担体 9 の吸水量に相当する溶液量に希釈し、ポアフィリング法で 100 g の担体 9 に含浸させた。含浸物を 130°C で一晩乾燥後、関東化学(株)製硝酸ニッケル $\cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 8.3 g にイオン交換水を加えた溶液を乾燥物吸水量に相当する溶液量に希釈し、再度ポアフィリング法で乾燥物に含浸させた。含浸物を 130°C で一晩乾燥後、通気式ロータリーキルンで空气中 450°C 、25 分間焼成した。触媒 10 は四つ葉状の担体 10 を使用して触媒

9と同様に調製した。触媒9と触媒10の特性を表3にまとめる。

【表3】

担体	担体9	担体10	担体11
擬ベーマイト粉体	C	D	B
焼成温度 (°C)	800	800	800
触媒	触媒9	触媒10	触媒11
比表面積(m ² /g)	211	178	185
細孔容積(ml/g)	0.85	0.82	0.59
中央細孔径(nm)	16.4	17.7	11.2
Mo含有量 (質量%)	5.6	6.0	7.9
Ni含有量 (質量%)	1.5	1.5	2.2
P含有量 (質量%)	0.7	0.03以下	0.5
P/A 1 モル比	0.012	0.0005以下	0.009

触媒10と触媒9についてボスカン原油を原料油として用い、触媒100cm³を充填した直径2.5cm、長さ100cmのリアクターを1本接続して固定床反応装置にて実施した。軽油に二硫化炭素を1重量%溶解した油にて硫化処理し、反応条件は、水素純度：99.9%以上、水素圧力：14.0MPa、液空間速度：1.0hr⁻¹、水素/オイル比：670NL/Lとした。原料油性状は密度：0.995g/cm³、硫黄分：4.77重量%、バナジウム分：1260重量ppm、ニッケル分：120重量ppm、残炭14.7重量%である。反応は反応温度390°Cで水素化脱硫、脱メタル反応を行った。触媒の活性は、主に原料油に含まれるニッケル、バナジウムなど重金属の被毒により低下するため、本実験は短期間で水素化脱硫触媒の寿命を評価する目的に適している。図3には運転時間に対する生成油中の硫黄濃度の関係、図4には運転時間に対する生成油中のニッケルとバナジウムの合計の濃度の関係を示した。触媒9は、触媒10よりも初期の脱

硫、脱メタル活性が高く、通期において活性優位であった。触媒寿命については同等であった。

実施例 4

りん含有量が0.03重量%以下（アルミニウムに対するリンのモル比 P/A $1 = 0.0006$ 以下）の市販の擬ベーマイト粉Bに、3.23重量%硝酸水溶液を加えて混練を開始し、水を加えながら2時間混練した。なお、このとき、添加した硝酸水溶液中にあらかじめ試薬のリン酸（関東化学社製 特級）を添加した。リン酸の添加量は、担体中のリン含有量が0.6重量%となる量を添加した。混練後に押し出し成形を行い、直径0.8mm、長さ3～5mmの柱状物とした。その後、ロータリーキルンにより800℃で1時間焼成し、担体11を得た。担体11に、担体1～5と同様の方法でモリブデンとニッケルを担持して触媒11を得た。触媒11の特性を表3にまとめる。

〔結晶化度の測定〕

担体1、担体2、担体3、担体9について、X線回折によるピーク分布を測定した。測定は、管電流と管電圧がそれぞれ40kV、400mAの条件下において行い、スキャン速度は1分あたり2θが5°として2θが3°から90°までスキャンした。試料は担体を乳鉢で粉末になるまで粉碎し、この粉碎物0.5グラムに対して0.05グラムのαアルミナを内部標準として添加して、再度、乳鉢で均一混合したものをを用いた。測定した2θが40°から50°までのピーク分布は図5のようになり、αアルミナの(113)ピークと担体であるγアルミナの(400)のピークが明瞭に確認された。ここで用いたαアルミナは、市販γアルミナ(Sasol社「PURAL SB1」)を1600℃で36時間焼成したものをを用いた。

次に、上記の α アルミナの(113)ピークと担体である γ アルミナの(400)のピークの半価幅を求めた。 α アルミナの(113)ピークの半価幅を W_{α} 、 γ アルミナの(400)のピークの半価幅を W_{γ} とすると、表4のようになった。さらに焼成温度に対する(W_{γ}/W_{α})の変化を求めたところ、焼結温度が650℃以上であると、(W_{γ}/W_{α})の値は10.1以下となることがわかった。ここで、本発明者の調査によると(W_{γ}/W_{α})の値が約10以下であれば、アルミナの結晶化が十分であり、高い触媒活性が得られることが分った。従って、表4の結果より、焼結温度が650℃以上であれば(W_{γ}/W_{α})の値が10.1以下となり、この値が9.0以下が好ましいことが分る。

【表4】

試料	担体焼成 温度(℃)	γ アルミナ(400) 半価幅 W_{γ}	α アルミナ (113) 半価幅 W_{α}	$W_{\gamma}/$ W_{α}
担体1	600	2.166	0.203	10.7
担体2	700	1.971	0.207	9.5
担体3	800	1.821	0.209	8.7
担体9	800	1.804	0.205	8.8

〔示差熱分析〕

担体1、担体2、担体3、担体4、担体9、担体10、担体11について、示差熱分析法(TG-DTA)による吸発熱ピークを測定した。測定はリガク社製のTAS200を使用し、各担体を乳鉢で粉碎して粉末状にしたものをアルミナルツボに収納して測定に使用した。そして室温から1400℃まで1分あたり10℃の速度で昇温した。図6は担体4において測定された吸発熱ピークと熱減量の様子を示しているが、1245℃付近に明瞭な発熱ピークが見られる。これは γ アルミナから α アルミナへの相転移に伴う発熱である。表5は、各担体で測定された γ アルミナから α アルミナへの相転移に伴う発熱ピーク温度をまとめたものであるが、リンを含有するアルミニウム溶液を中和して形成した擬ベーマイト粉を

用いた担体は全て発熱温度ピークが1350℃以上であることがわかる。これは、アルミナ中でリンとアルミニウムが化学結合してエネルギー的に安定な状態になっているために、アルミナを結晶化させるためにエネルギーがアルミナ単独の場合に比べて多く必要であるからと考えられる。特に本発明に従うアルミナ担体では、後述のようにリンがアルミナ中に均一分布しているために、 γ アルミナから α アルミナへの相転移温度が通常のアルミナよりもかなり高くなっている。なお、リンを混練により擬ベーマイトに含有させて調製した担体11では γ アルミナから α アルミナへの相転移に伴う発熱ピーク温度は1307℃であった。

【表5】

担体	リン含有	γ アルミナから α アルミナへの相転移に伴う発熱ピーク温度(℃)
担体1	含有	1385
担体2	含有	1391
担体3	含有	1385
担体4	なし	1246
担体9	含有	1375
担体10	なし	1250
担体11	含有	1307

〔EPMA 測定〕

触媒1、触媒2、触媒3、触媒8、触媒9について、EPMA(Electron Probe Micro Analysis)による触媒断面の金属分布の線分析を行った。測定は、加速電圧20kV、プローブ電流0.1 μ A、ビーム径10 μ m ϕ 、ステップ幅10 μ mの条件において、Al、活性金属のMo、Niおよびリンを対象に行った。図7は測定された触媒3断面、図8は触媒8断面の各成分の分布を示している。リンを含有する原料を用いて合成した擬ベーマイトから作製した触媒3は触媒内部のリン分布が均一であるのに対して、りんを担持液に添加しポアフィリング法で含浸した触媒8は触媒外周部にリンが偏在しているのがわかる。これは、リンのアルミニウムに対する吸

着力が強いために、含浸担持の際、リンが触媒表面に吸着し内部に浸透しないことが原因と考えられる。リンが外周部のみに偏在すると表面活性が極めて高くなるため、メタル堆積による細孔閉塞が生じやすく短寿命となると考えられる。一方、触媒 3 は触媒内部にリンを均一に有しており長寿命でかつ高活性な触媒となっているものと考えられる。これは図 1、図 2 で示した活性評価結果とも一致している。両者の触媒断面内におけるリン分布のばらつきを計算した結果を表 6 に示したが、リンを含有する原料を用いて合成した擬ベーマイトから作製した触媒はいずれもリンのばらつきが 10% 以下であることがわかる。なお、ここでのばらつきは、ペレット内の標準偏差を平均値で割った値により定義される。

【表 6】

	リン添加方法	Al ばらつき (%)	P ばらつき (%)	Mo ばらつき (%)	Ni ばらつき (%)
触媒 1	A 1 溶液に添加	3	4	1 2	1 0
触媒 2	A 1 溶液に添加	2	3	3	5
触媒 3	A 1 溶液に添加	3	5	1 2	9
触媒 8	担持液に添加	5	6 4	1 4	1 5
触媒 9	A 1 溶液に添加	2	3	5	9

実施例 5

リン濃度 0.1 mol/L となるようにリン酸を加えたアルミニウム濃度 1.0 mol/L の硫酸アルミニウム水溶液、および、アルミニウム濃度 1.0 mol/L のアルミン酸ナトリウム水溶液を用意した（硫酸アルミニウムおよびアルミン酸ナトリウム中の総アルミニウムに対するリンのモル比は $P/A1 = 0.035$ ）。加温した水にアルミン酸ナトリウム水溶液を滴下し、 pH を 9.0 になるように調整した。この後、この硫酸アルミニウム水溶液とアルミン酸ナトリウム水溶液を同時に連続的に注入しながら攪拌して混合した。混合時の液温は 60°C であり、 pH が 9.0 になるように各液の注入量を調整した。この混合を 20 分

継続し、混合液 500 L を得た。この混合液を 30 分放置した後、得られたスラリーを濾過脱水後、スプレードライにより乾燥し、擬ベーマイト粉 C を得た。得られた擬ベーマイト粉は、X 線回折から擬ベーマイトの構造であることが確認された。この擬ベーマイト粉の解膠性指数は、0.43 であった。

得られたベーマイト粉 C を用いて、担体 3 と同様の方法で担体 12 を調製した。担体 12 を用いて触媒 3 と同様の方法で触媒 12 を調製した。また、触媒 3 の初期活性評価と同様の方法で、触媒 12 の脱硫活性、脱金属活性を測定した。触媒 12 の性状および初期活性評価結果を表 7 に示す。

実施例 6

リン濃度 0.01 mol/L となるようにリン酸を加えたアルミニウム濃度 1.0 mol/L の硫酸アルミニウム水溶液、および、アルミニウム濃度 1.0 mol/L のアルミン酸ナトリウム水溶液を用意し（硫酸アルミニウムおよびアルミン酸ナトリウム中の総アルミニウムに対するリンのモル比は $P/A1 = 0.002$ ）、それ以外は擬ベーマイト粉 C と同様の方法によって擬ベーマイト粉 D を得た。得られた擬ベーマイト粉は、X 線回折から擬ベーマイトの構造であることが確認された。この擬ベーマイト粉の解膠性指数は、0.52 であった。

得られたベーマイト粉 D を用いて、担体 3 と同様の方法で担体 13 を調製した。担体 13 を用いて触媒 3 と同様の方法で触媒 13 を調製した。また、触媒 3 の初期活性評価と同様の方法で、触媒 13 の脱硫活性、脱金属活性を測定した。触媒 13 の性状および初期活性評価結果を表 7 に示す。

【表 7】

担体	担体 1 2	担体 1 3
擬ベーマイト粉体	C	D
触媒	触媒 1 2	触媒 1 3
比表面積 (m ² /g)	1 8 9	1 9 1
細孔容積 (ml/g)	0 . 6 4	0 . 6 2
中央細孔径 (nm)	1 1 . 2	1 1 . 3
触媒側面破壊強度 (kg)	5 . 1	4 . 8
Mo含有量 (重量%)	7 . 8	8 . 0
Ni含有量 (重量%)	2 . 2	2 . 2
P含有量 (重量%)	1 . 8	0 . 1
脱硫反応定数		
3 6 0 °C	2 . 3 4	2 . 1 5
3 8 0 °C	4 . 8 0	4 . 3 8
4 0 0 °C	1 0 . 5 5	9 . 5 0
相対脱硫活性	1 1 5	1 0 5
脱メタル反応定数		
3 6 0 °C	1 . 0 9	1 . 0 2
3 8 0 °C	1 . 3 2	1 . 2 2
4 0 0 °C	1 . 7 9	1 . 6 5
相対脱メタル活性	1 1 3	1 0 5
担体中 P / Al モル比	0 . 0 3 5	0 . 0 0 2

産業上の利用可能性

本発明は、特定量のりんを含有するアルミニウム溶液を中和して作製した擬ベーマイト粉成形して650℃以上の温度で焼成した担体を用いて水素化精製触媒を製造するものであり、この触媒は、実用上十分な機械的強度を有し、高い脱硫、脱金属活性を発揮する。

請求の範囲

1. アルミニウムに対してモル比で0.001～0.05のりんを含有するアルミニウム溶液を調製する工程と；
調製したアルミニウム溶液を中和して擬ベーマイト粉を形成する工程と；
擬ベーマイト粉を成形し、650℃以上の温度で焼成して担体を得る工程と；
擬ベーマイト粉または担体に水素化活性金属を担持する工程とを備える水素化精製触媒の製造方法。
2. 焼成温度が700℃～900℃であることを特徴とする請求項1に記載の水素化精製触媒の製造方法。
3. 水素化活性金属の担持を、水素化活性金属を含む溶液で担体を含浸し、さらに焼成することで行うことを特徴とする請求項1記載の水素化精製触媒の製造方法。
4. 水素化活性金属の担持を、形成された擬ベーマイト粉を混練しながら水素化活性金属を添加することにより行うことを特徴とする請求項1に記載の水素化精製触媒の製造方法。
5. 水素化活性金属がモリブデン、タングステン、コバルト及びニッケルからなる群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の水素化精製触媒の製造方法。
6. 請求項1に記載の方法で得られた水素化精製触媒。

7. 水素化精製触媒用担体であって、
主成分としての γ アルミナと；
アルミニウムに対してモル比で0.001～0.05のりんと；を含み；
上記りんの担体内部での濃度分布のばらつきが10%以内であり、
上記担体を示差熱分析したときに、 γ アルミナの α アルミナへの相転移により
生じる発熱ピーク温度が1300℃以上であることを特徴とする水素化精製触媒
用担体。
8. 上記発熱ピーク温度が1350℃以上である請求項7に記載の水素化精
製触媒用担体。
9. γ アルミナの粉末X線回折の(400)ピークの半価幅 W_γ が、 α アル
ミナの(113)ピークの半価幅 W_α に対して、 $(W_\gamma/W_\alpha) \leq 10$ を満足する
ことを特徴とする請求項7または8に記載の水素化精製触媒用担体。
10. 請求項7に記載の水素化精製触媒用担体と；
上記担体に担持された水素化活性金属とを有する水素化精製触媒。

Fig. 1

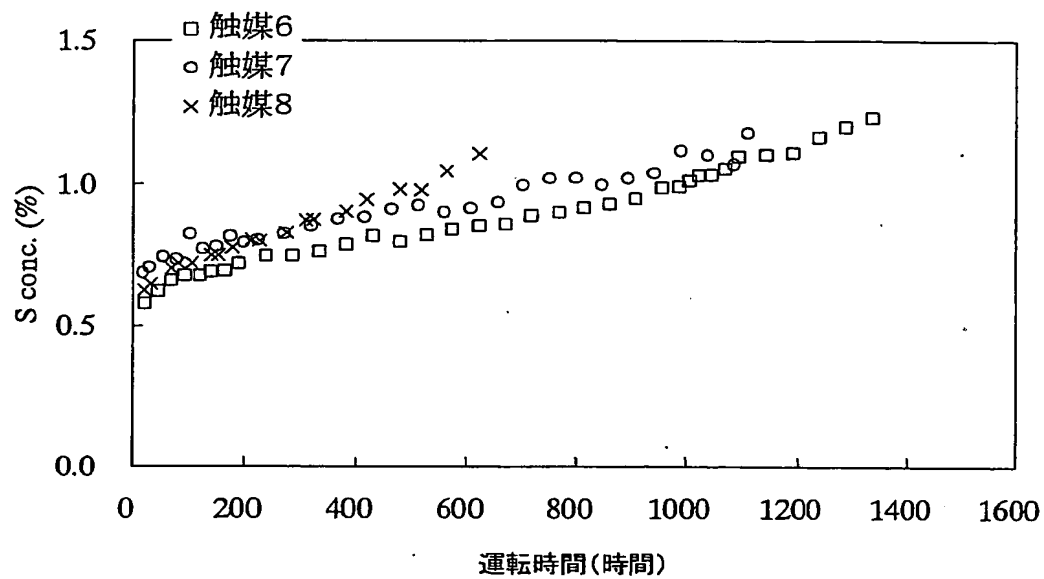


Fig. 2

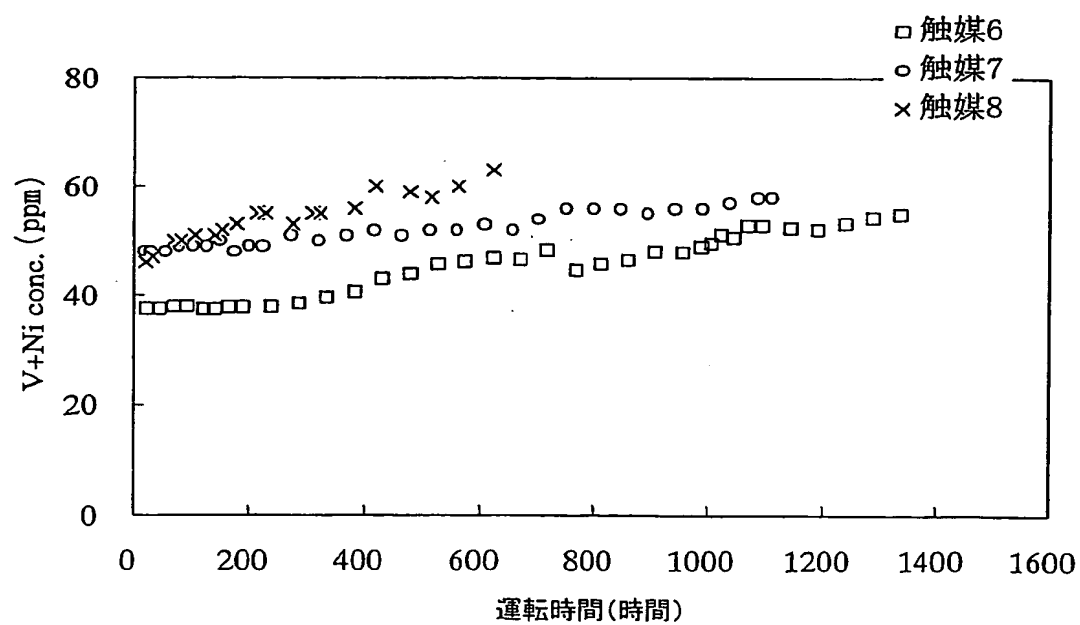


Fig. 3

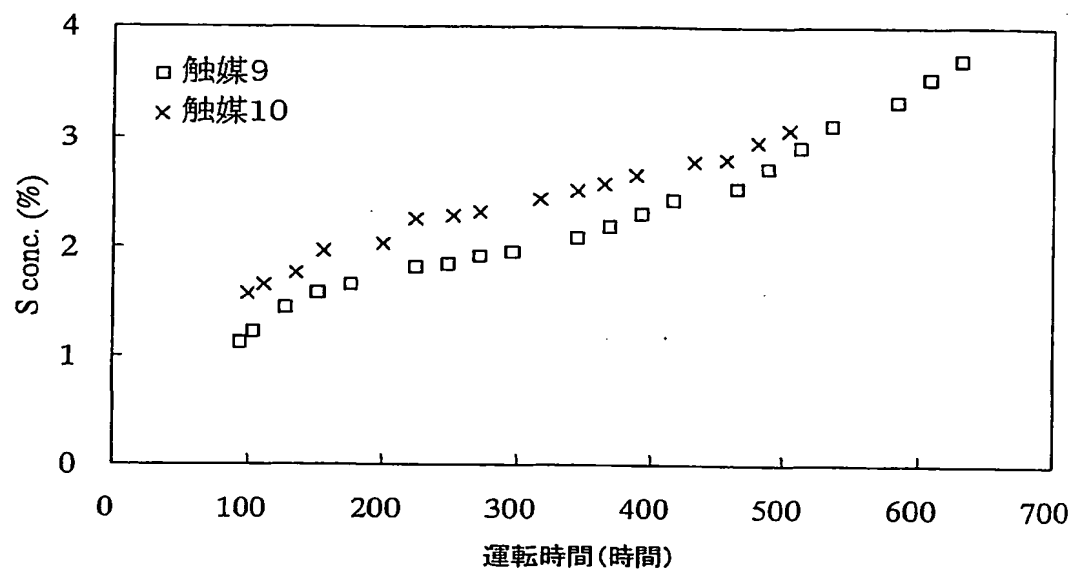


Fig. 4

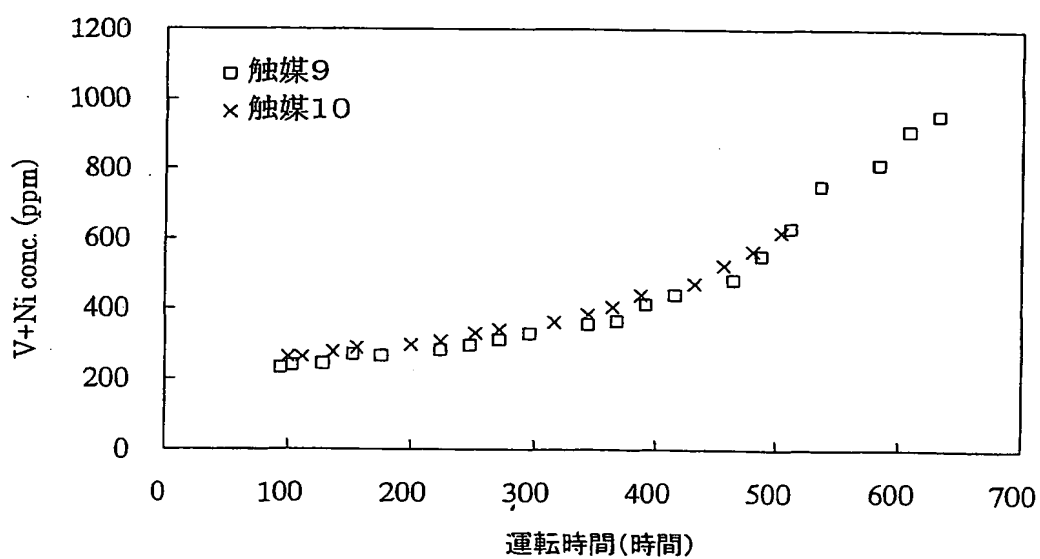


Fig. 5

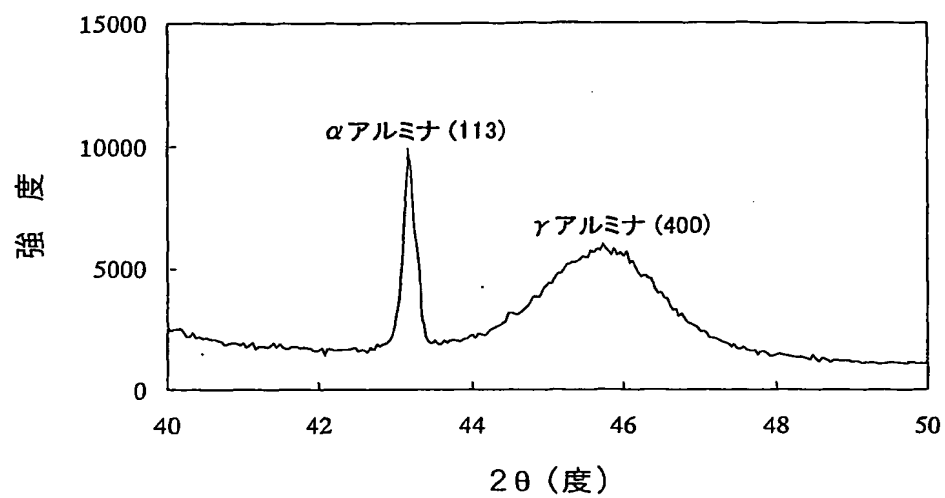


Fig. 6

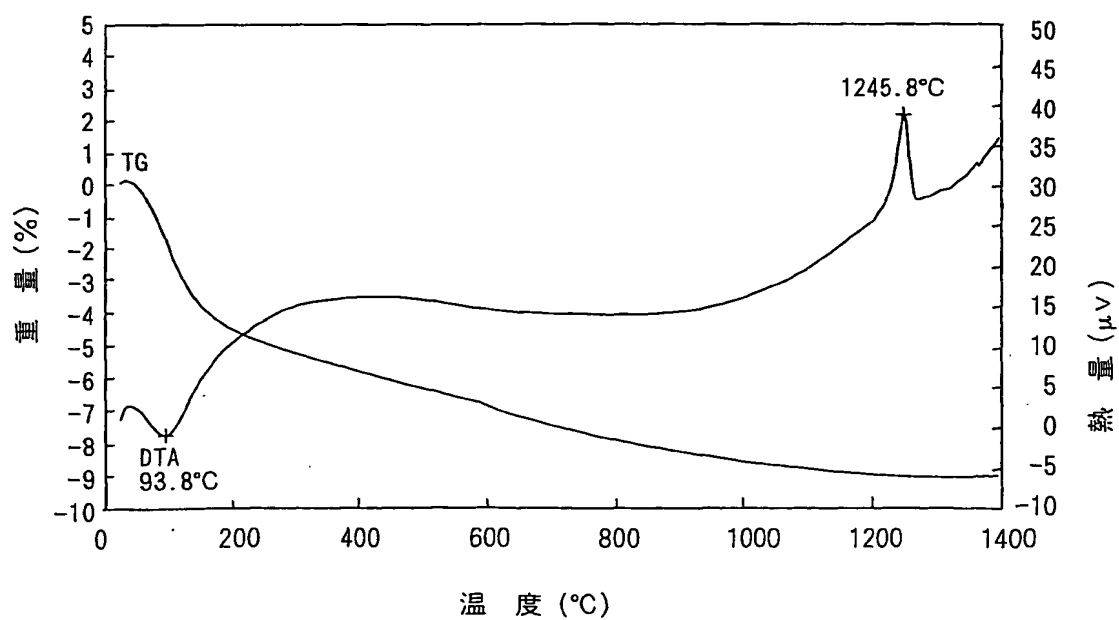


Fig. 7

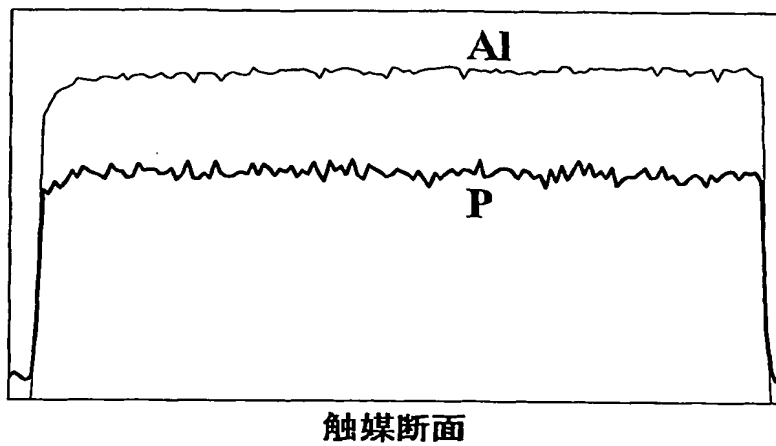
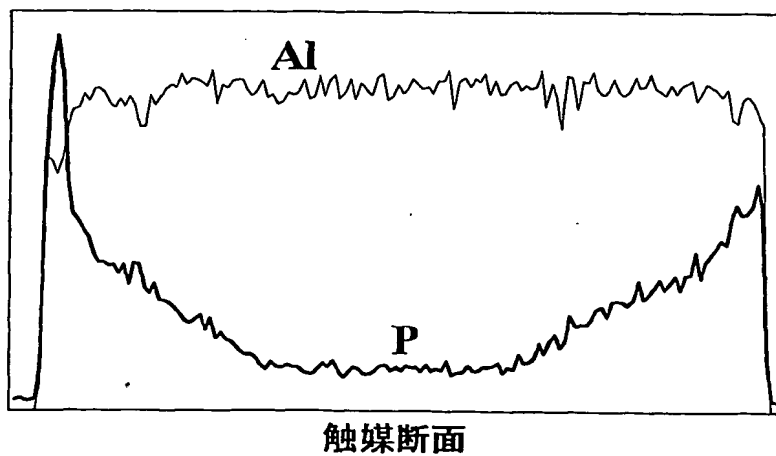


Fig. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/06934

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J27/19, B01J37/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74, C10G1/00-75/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI/L(B01J27/19 and boehmite, [C10G45/06 or C10G45/08] and phosphorus and boehmite)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-135438 A (Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd.), 16 May, 2000 (16.05.00), Claim 2; Par. Nos. [0013], [0019], [0020] Claim 2 (Family: none)	1-3, 5-10 4
Y	EP 448117 A1 (Cosmo Research Institute), 25 September, 1991 (25.09.91), Page 2, lines 23 to 34 & JP 3-275142 A Page 2, upper right column, lines 5 to 17 & US 5182250 A	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 September, 2002 (17.09.02)Date of mailing of the international search report
08 October, 2002 (08.10.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J27/19, B01J37/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B01J21/00-38/74, C10G1/00-75/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (B01J27/19 and boehmite, [C10G45/06 or C10G45/08] and phosphorus and boehmite)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2000-135438 A (触媒化成工業株式会社) 2000.05.16, 請求項2, 【0013】, 【0019】, 【0020】	1-3, 5-10
Y	請求項2 (ファミリーなし)	4
Y	EP 448117 A1 (COSMO RESEARCH INSTITUTE) 1991.09.25, 第2頁第23行-第34行 & JP 3-275142 A, 第2頁右上欄第5行-第17行 & US 5182250 A	4

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.09.02

国際調査報告の発送日

08.10.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬良 聡機

4G

3129

電話番号 03-3581-1101 内線 3416